

⑫ 特許公報(B2)

平5-56251

⑤ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	②④公告 平成5年(1993)8月19日
B 29 C 55/12		7258-4F	
# C 08 J 5/18	C E S	9267-4F	
B 29 K 23:00		4F	
B 29 L 7:00		4F	

発明の数 2 (全6頁)

④発明の名称 高分子量ポリエチレン薄膜フィルムおよびその製造方法

⑥特 願 昭60-216063 ⑥公 開 昭61-84225

⑥出 願 昭60(1985)9月27日 ⑥昭61(1986)4月28日

優先権主張 ⑥1984年9月28日⑥オランダ(NL)⑥8402963

⑦発 明 者 ルドルフ・ヨハネス・ オランダ国6165、ビー・ビー・グリーン、ナヒテガールス  
ヒューバertas・パー トラート122番  
レ

⑦発 明 者 ビーター・ヤン・レム オランダ国6444、テー・エックス・ブランサム、ウォルカ  
ストラ ングスストラート3番

⑦出 願 人 デーエスエム・ナムロ オランダ6411テーエー・ヘールレン、ヘット・オー フェ  
ーゼ・フェンノートシ ルローン1番  
ヤツブ

⑦代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名

審 査 官 田 中 久 直

⑦参 考 文 献 特開 昭59-130313 (JP, A) 特開 昭59-227420 (JP, A)

1

2

⑦特許請求の範囲

1 高引張強度、高モジュラス、高FEM値を有し、薄く、低不透明度および低透湿度を有する高分子直鎖ポリエチレンを基本とする平滑で光沢のあるフィルムであつて、少なくとも $4 \times 10^5$ の重量平均分子量を有する直鎖ポリエチレンからなり、引張強度が少なくとも1GPa、モジュラスが少なくとも20GPa、FEM値が少なくとも150KJ/m、厚さが最大25 $\mu$ m、不透明が最大15%、および透湿度が最大0.6であるフィルム。

2 前記重量平均分子量が少なくとも $5 \times 10^5$ 、厚さが最大5 $\mu$ mである特許請求の範囲第1項記載のフィルム。

3 前記重量平均分子量が少なくとも $8 \times 10^5$ 、引張強度が少なくとも1.5GPa、モジュラスが少なくとも40GPa、FEM値が少なくとも200KJ/m、厚さが最大2 $\mu$ m、不透明度が最大10%、および透湿度が最大0.5である特許請求の範囲第1項または第2項記載のフィルム。

4 押出した後、二軸延伸に付された特許請求の範囲第1項〜第3項のいずれか1つに記載のフィルム。

5 室温で液体である少なくとも50% (重量) の溶媒を含有する少なくとも $4 \times 10^5$ の重量平均分子量を有する直鎖ポリエチレン溶液を、昇温下にて溶媒含有製品に変形し、該製品を急速にゲル化温度以下に冷却することによりゲル状製品とし、該ゲル状製品を、溶媒と全部または一部を除去するかまたは除去しないで、75℃以上の温度にて縦方向および横方向に少なくとも延伸比3で二軸延伸に付すことを特徴とする、引張強度が少なくとも1GPa、モジュラスが少なくとも20GPa、FEM値が少なくとも150KJ/m、厚さが最大25 $\mu$ m、不透明度が最大15%、および透湿度が最大0.6である平滑で光沢のある高分子量ポリエチレンフィルムの製造方法。

6 2〜20% (重量) の高分子量ポリエチレン溶液を、溶液のゲル化温度以上の温度で押出し、リ

ボン状またはフィルム状製品とする特許請求の範囲第5項記載の製法。

7 一軸または二軸スクリー押出機で得られた高分子量ポリエチレンの1~50% (重量) 溶液を該溶液のゲル化温度以上の温度にて、前記押出機のスリット状ダイから直接リボン状またはフィルム状製品に変形することを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の製法。

8 縦方向の延伸比が5~25、横方向の延伸比が5~25であつて、縦方向の延伸比が横方向の延伸比と等しいかまたはそれ以上である特許請求の範囲第5項~第7項のいずれか1つに記載の製法。

9 ゲル状製品を縦方向および横方向に同時に延伸する特許請求の範囲第5項~第8項のいずれか1つの記載に製法。

10 冷却にて得られたゲル状製品を延伸前または延伸中に照射に付す特許請求の範囲第5項~第9項のいずれか1つに記載の製法。

#### 発明の詳細な説明

##### 発明の分野

本発明は、高分子量ポリエチレンを基本とする高引張強度および高モジュラスを有する薄いフィルム、ならびにかかるフィルムの製造方法に関する。

##### 発明の背景

例えば1.2GPa以上の非常に高い引張強度、および例えば20GPa以上の非常に高いモジュラスを有するポリエチレンフィラメントを高分子量直鎖ポリエチレンの希薄溶液により製造する方法は公知である (米国特許出願第4344908号、第4422993号および第4430383号参照)。これら公知の製法においては、重量平均分子量が少なくとも $4 \times 10^5$ 、特に少なくとも $8 \times 10^5$ の、最大50% (重量)、特に1~5% (重量) のポリエチレン溶液を、溶液のゲル化温度以上の温度にて紡糸孔より紡糸してフィラメントを形成し、次いでこれをゲル化温度以下に冷却し、この工程にて形成されたゲルフィラメントを、溶媒の一部または全部を除去するか、または除去しないで、昇温下に延伸する。

また、かかる製造方法において、実質的に円形のダイを有するスピニングヘッドのかわりに、スリット状のダイを有するスピニングヘッドを用いて、円筒状フィラメントのかわりにテープを製造する方法も公知である (例えば、米国特許出願第

4411854号および第4436689号参照)。

本発明者らの未公開オランダ国特許出願第8402964号には、熱可逆性ゲル化、次いで一軸延伸を行なうことにより、高分子量ポリエチレンの希薄溶液を基本とする高引張強度および高モジュラスを有するポリマーフィルムの製造方法が記載されている。

これらの製造方法において、優れた機械的性質を有する製品が得られるが、これらの製法は、専ら比較的幅の狭い製品を製造するのに適している (この場合、製品の幅は、例えば、紡糸孔、押出し機の開口部または冷却ロール上の中間ゲル製品の流れ幅により決まる)。従つて、非常に幅の広いフィルムの製造は、これらの製造法では不可能である。また、超薄膜の製造は、前記製法から実質的に除外されている。

欧特許出願第115192号により、室温にて固体であるパラフィンワックスに昇温下にて高分子量ポリエチレンを溶かし、この溶液を押出し、冷却し、次いで押出物を一軸方向に延伸することにより、特にフィルムを製造する方法が公知である。この方法の欠点は、非常に高いクリープ、およびさらには高度の不透明度および多孔性を有する平滑でない製品が得られることである。また、FEM値が比較的低い ( $<150 \text{ KJ/m}$ )。該特許においては、詳細には記載されていないが、前記製法を応用して、二軸延伸したフィルムが製造しうることも記載されている。

本発明は、前記欠点を全く、あるいは殆ど示さない高分子量ポリエチレン溶液を基本とする非常に薄く、高引張強度および高モジュラスを有する非常に幅の広いフィルム、およびかかるフィルムに製造方法を提供するものである。

本発明は、少なくとも1GPaの引張強度、少なくとも20GPaのモジュラス、少なくとも $150 \text{ KJ/m}$ のFEM値 (後に定義する)、最大 $25 \mu\text{m}$ の厚さ、最大15%の不透明度、および最大0.6の透湿度 (後に定義する) を有する、重量平均分子量が少なくとも $4 \times 10^5$ である直鎖ポリエチレンを基本とする平滑で光沢のあるフィルムに関する。

特に、本発明は、直鎖ポリエチレンの重量平均分子量が少なくとも $5 \times 10^5$ 、好ましくは少なくとも $8 \times 10^5$ であり、引張強度が少なくとも1.5GPaであり、モジュラスが少なくとも40GPa、

厚さが最大 $5\mu\text{m}$ 、好ましくは最大 $2\mu\text{m}$ 、FEM値が少なくとも $200\text{KJ}/\text{m}$ 、不透明度が最大10%、および透湿度が最大0.5であるフィルムに関する。

さらに本発明は、室温で液体である少なくとも50% (重量) の溶媒を含む、重量平均分子量が少なくとも $4 \times 10^5$ である直鎖ポリエチレンの溶液を昇温下で溶媒含有製品に変え、該製品をゲル化温度以下に急速に冷却することによりゲル状製品にし、このゲル状製品を、溶媒の一部または全部を除去するか、またはしないで、 $75^\circ\text{C}$ 以上の温度にて、縦方向および横方向に少なくとも延伸比3で二軸延伸するフィルムの製造方法に関する。

半固体相ポリマーの二軸延伸は公知である (例えば、ポリプロピレンまたはポリ塩化ビニルについては、「押出し薄膜および複合膜 (Extrudierte Feinfolien und Verbundfolien)」(1976) および「ポリプロピレン製フィルム、織物および幅の広い織物 (Folien, Gewebe, Vlies - stoffen aus Polypropylen)」(1979) (VDI-出版有限会社 (デュツセルドルフ) 出版 (VDI-Verlag G. m. b. H. (Düsseldorf) 参照)。融解ポリエチレンを二軸延伸に付す方法も公知である (例えば、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス (Journal of Applied Polymer Science)、第29巻、2347~2357頁 (1984) 参照)。

しかし、これらの公知の方法においては、高い引張強度およびモジュラスを有する非常に薄いフィルムを製造することはできない。さらに、半固体相の延伸により得られた製品は、比較的もろいことが判明している。

本発明の基本的特徴は、熱可逆的ゲル化により得られるポリエチレンゲル状製品を二軸延伸することにより、高い強度、高い靱性、高いFEM値、および低い不透明度および多孔性を有する平滑で光沢があり、非常に幅が広い且つ非常に薄いフィルムに変形することである。

本発明の方法においては、重量平均分子量が少なくとも $4 \times 10^5$ 、特に少なくとも $5 \times 10^5$ 、好ましくは少なくとも $8 \times 10^5$ である高分子量直鎖ポリエチレンを出発物質とする。本明細書において、高分子量直鎖ポリエチレンなる語は、少量の、好ましくは最大で5モル%の共重合した、1種以上の他のアルケン、例えば、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン、4-メチルペンテ

ン、オクテンなどを含有する、炭素原子100個当たり1以下の側鎖を有し、好ましくは、炭素原子300個当たり1以下の側鎖を有するポリエチレンをも意味する。該ポリエチレンは、少量の、好ましくは最大25% (重量) の1種以上の他のポリマー、特に、ポリプロピレン、ポリブチレン、またはプロピレンと少量のエチレンのコポリマー等を含有してもよい。

該ポリエチレンは、実質的な量の増量剤を含有してもよい。重量平均分子量/数平均分子量比が5以下であるポリエチレンを用いるのも有利である。

本発明の方法は、より高分子量のポリエチレンについても実施可能であるが、ポリエチレンの分子量が増加すると、溶液の粘度も増加し、取扱いがより困難になるので、一般的には、 $15 \times 10^6$ 以上の高分子量のポリエチレンは用いられない。重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーおよび光散乱により公知の方法に従って測定される。

溶液中のポリエチレン濃度は一部溶媒の性質およびポリエチレン分子量および用いた製品に変形する方法に依存する。

40% (重量) 以下の濃度の溶液は、特に非常に高い分子量、例えば $1 \times 10^6$ 以上のポリエチレンを用いる場合は、高粘度のため、取扱いがかなり困難となる。一方、例えば濃度が0.5% (重量) 以下の溶液を用いる場合、収量が低下し、溶媒の分離および回収のコストが増大するという欠点がある。

溶液を昇温下にて紡糸により加工する場合、一般的に濃度が2~20% (重量)、特に2~15% (重量) のポリエチレン溶液から出発する。

溶液を、該溶液を形成した押出機等の混練機の型出口より変形させる場合、原則として高濃度、即ち、一般的には1~50% (重量)、特に5~25% (重量) の溶液を用い得る。

溶媒の選択は重要ではない。ハロゲン化炭化水素またはハロゲン化されていない炭化水素等、いかなる適当な溶媒も用い得る。殆どの溶媒中に、ポリエチレンは最低 $90^\circ\text{C}$ の温度においてのみ溶解し得る。溶液をスピニングにより変形する場合は、大気圧下にて行なう。従つて、低沸点溶媒は、急速に製品から蒸発して、幾分発泡剤として

作用し、構造に悪影響を及ぼすので望ましくない。

溶液をフィルム状またはリボン状製品にするには、種々の方法、例えば、非常に幅の広いダイを有するスピニングヘッドより紡糸する方法などにより行なう。もちろん、溶液を紡糸するかわりに、例えば、ベルトまたはロール上に注いだり、押出したり、圧延したり、カレンダーにかけることもできる。

また、ポリエチレンの重量比 1:100~1:1 にて精密分画高分子ポリエチレンおよび溶媒、または調製した懸濁液を、1 またはそれ以上の回転スクリーンを備えた長い混練機的一端に添加し、この懸濁混合物を昇温下にて 0.5~30 分間、高い処理速度で混合し、高い合剪断速度で混練し、得られた混合物を混練機他端の開口部からガス状または液増冷媒中、あるいは固体の冷却面上に取り出し、高度に延伸可能なゲル状物質を形成することもできる。

急速な冷却下、ポリエチレン材料は臨界温度(ゲル化点)以下でゲルになる。例えば紡糸の際には溶液を用いなければならず、従つて温度は、このゲル化点以上でなければならない。

例えば、紡糸の間、溶液の温度は好ましくは少なくとも 100℃、更には好ましくは少なくとも 120℃であり、溶媒の沸点は好ましくは少なくとも 100℃、特に少なくとも変形または紡糸温度と等しい温度である。溶媒の沸点は、得られたフィルムおよびリボンから蒸発させるのが困難な程高くはならず、また、溶媒は室温にて液体でなければならない。適当な溶媒は、最低 100℃の沸点を有する脂肪族炭化水素、環状脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素、例えば、パラフィン、トルエン、キシレン、テトラリン、デカリン、炭素数 9~10 のアルケンまたは石油留分であり、さらに、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、および他の公知の溶媒でもよい。低コストから多くの場合、非置換炭化水素が好まれ、該炭化水素には、芳香族炭化水素のハロゲン化誘導体も含まれる。

変形温度および溶解温度は、ポリエチレンが実質的に熱分解するほど高くはならない。従つてこれらの温度は一般的に 240℃以上には選択されない。

得られたリボン状またはフィルム状製品は、溶液のゲル化点以下に冷却される。これは、例えば、製品を液浴に通したり、シャフトに通したり、冷却ロール上に注ぐなど、適当な方法であればいかなる方法により行なつてもよい。ポリエチレン溶液のゲル化点以下に冷却する間に、ポリエチレンはゲルになる。このポリエチレンゲルを含むフィルムまたはテープは、紡糸技術において常用されるガイド、ロール等によりさらに加工するのに十分な機械的強度を有する。

この様にして得られたゲルを次いで延伸する。この延伸操作において、ゲルは依然として相当量、即ち、ポリエチレン溶液中に存在するのと同程度の量までの溶媒を含有する。また、延伸の前に、一部または実質上全部の溶媒を、例えば蒸発または抽出剤で洗浄することにより除去してもよい。

昇温下で、特に 75℃以上でフィルムまたはテープを延伸するのが好ましい。この操作において、延伸は、好ましくはポリエチレンの融解点または溶解点以下で行なう。この温度以上では、高分子の易動度が高くなり、所望の延伸ができないか、あるいは満足のいく程度にできないためである。フィルムまたはテープの延伸のために起こる分子内の発熱を考慮しなければならない。高い延伸度では、従つて、フィルムまたはテープの温度は著しく上昇するので融点付近またはそれ以上にならない様に注意しなければならない。

フィルムまたはテープは、ガス状または液状媒体を含有し、所望の温度に維持されたゾーンに通すことにより、延伸温度とする。ガス状媒体として空気を用いた管状オープンが非常に好適であるが、液浴および他の適当な装置も使用できる。

延伸の際、溶媒が存在すればこれを、フィルムまたはテープから除去する。これは、好ましくは、延伸ゾーン中フィルムまたはテープに沿つてホットガスまたは空気流を通すか、または溶媒に対する抽出剤(所望により、該抽出剤は溶媒と同じでもよい)を含有する液浴中で延伸することにより溶媒蒸気を除去するなど、適当な方法により促進される。最終生成物のフィルムは、溶媒を含まないものでなければならない。また、この状態に延伸ゾーンにおいてすでに到達しているか、または少なくとも実質的にそうなる様に、条件を選択

するのが有利である。

モジュラス(E)および引張強度( $\sigma$ )は、10%/分の試験速度で、インストロン引張り試験機(Instron Tensile Tester)により室温にて測定した強度/伸び曲線により計算し、フィルム試料

のものと断面積に換算する。  
FEM値は、ポリマーテストイング(Polymer Testing)、2、69~83頁(1981)に記載のインスルメントッド・フラット・ヘデッド・フォーリング・ダート・テスト(The Instrumented Flat-Headed Falling Dart Test)により測定する。透湿度はクンストstoff/プラスディスク(Kunststoffe/Plastics)、7/78、p25に記載の方法に従って測定する。

本発明の方法においては、延伸比を変更してもよい。一般的には、ゲルを縦方向および横方向に少なくとも3倍、好ましくは5~25倍に延伸する。この操作において、延伸比は、縦方向および横方向で同一でもよいし、また縦方向に横方向よりも高い延伸比を適用してもよい。縦方向および横方向の延伸は、交互に行なつてもよいが、好ましくは同時に行なわれる。

ゲル製品を、延伸前または延伸中に、照射、特に電子線照射に付するのが有利であり、該方法においてはクリープおよびフィブリル化の少ない製品が得られる。

本発明に従って得られるフィルムは、例えば包装フィルム、保護シート、接着剤用基板等、多くの用途に適しており、また、非常に薄いリボンまたはテープに裁断するのに適している。本発明に従って製造できるフィルムは、非常に薄く(例えば $<1\mu m$ )、かつ多孔性が低いので、該フィルムは、コンデンサー中の絶縁フィルムとして非常に好適に使用される。

所望により、少量の通常の添加剤、安定化剤、繊維処理剤等をフィルム中またはフィルム上に、特に、ポリエチレンに対して0.1~10% (重量) 添加してもよい。

以下の実施例において、本発明をさらに説明するが、これに限定されるものではない。

#### 実施例 I

重量平均分子量が約 $1.5 \times 10^6$ である高分子量直鎖ポリエチレン(ホスタレンGUR412、ルーアヒエミー/ヘキスト社製)の5% (重量) デカリン

中溶液と、175~180℃にてスリット状間隙から冷却ボックス中に注ぎ、該ボックス中フィルムに沿って空気を通してフィルムから溶媒を除去する。形成された不透明ゲルフィルム(およそ長さ20cm、幅20cm、厚さ $100\mu m$ )を、125℃にて縦方向および横方向の両方向に7倍に延伸し、長さおよび幅が約140cm、厚さが約 $2\mu m$ のフィルムを得る。

この形成された薄く平滑で光沢のあるフィルムは、強度1.5GPa、モジュラス42GPaである。FEM値は約200KJ/mである。破断張力は約0.2GPaである。

不透明度は約9%、透湿度は約4.5である。(Cf. LDPE ブローフィルムのFEM値は、約20KJ/mである。)

#### 実施例 II~IV

1、3および8% (重量) のデカリン中ホスタレンGUR412溶液を用いる以外は実施例Iと同様にする。

結果は、実施例Iと実質的に同じである。

#### 実施例 V~VII

1、3、5および8% (重量) のデカリン中重量平均分子量 $2 \times 10^6$ のポリエチレングレードハイファクス-1900(ハーキュルズ) 溶液を用いる以外は実施例Iと同様にする。

FEM値は200~220KJ/mである。

#### 実施例 IX

実施例Iと同様の方法を行なう。ただし、長さ10cm、幅10cm、厚さ $50\mu m$ のフィルムを約130℃にて、縦方向および横方向に10倍に延伸する。

形成された非常に薄いフィルム(長さ100cm、幅100cm、厚さ $1\mu m$ 以下)のFEM値は約240KJ/m、強度約1.6GPa、モジュラス約45GPaである。

#### 実施例 X

ベルナール・アンド・プフライダーラー社(Werner and Pfeleiderer) 製二軸スクリー押出機にて得られたハイファクス-1900の15% (重量) デカリン中溶液を用いた以外実施例Iと同様の方法を行なつた。該溶液を押出機のスリット状間隙から注入し、ついで実施Iと同様に処理する。

形成されたフィルム製品のFEM値は、220KJ/m、強度的1.7GPa、モジュラス約50GPa、透湿度約3.5である。

11

## 実施例 XI

デカリン中ホスタレンGUR412の5%（重量）  
溶液を（温度180℃）、スリット状間隙から冷却ロ  
ール上に注ぎ、幅約60cmのフィルム状製品を形成  
する。フィルムをジクロロエタンの抽出浴に通  
し、形成されたゲルフィルム（幅60cm、厚さ約

12

80 $\mu$ m）を約125℃にて、縦方向に約10倍、横方  
向に約8倍に延伸する。

形成されたフィルム（厚さ約2 $\mu$ m）のFEM値  
は230KJ/mである。他の測定値は実施例Iと実  
質的に同じである。